





ANTI-ADHESION OF PHOTOPOLYMER FLEXOGRAPHIC PLATE**Publication number:** JP1121858 (A)**Publication date:** 1989-05-15**Inventor(s):** JIYOZEFU HOITSUTON GIBUSON JIY**Applicant(s):** DU PONT**Classification:****- international:** *B41N1/12; G03F7/00; G03F7/38; G03F7/40; B41N1/12; G03F7/00; G03F7/38; G03F7/40; (IPC1-7): B41N1/12; G03C5/00; G03F7/00***- European:** G03F7/40**Application number:** JP19880227636 19880913**Priority number(s):** US19870096694 19870914**Also published as:** JP5024496 (B) JP1816344 (C) US4806506 (A) NO884068 (A) ES2032319 (T3)

more >>

Abstract of JP 1121858 (A)

PURPOSE: To surely make a printing plate non-tacky adhesive by drying this printing plate after development and applying a non-protonic org. solvent to the surface of the printing plate, then exposing the printing plate surface to radiations. **CONSTITUTION:** The plate is dried after the development and the non-protonic org. solvent is applied on the surface of the printing plate. The printing plate surface is exposed to the radiations having a wavelength in a range of 200 to 300nm and if necessary, the printing plate surface is exposed to the active radiations having a wavelength longer than 300nm after the exposure or simultaneously with the exposure and/or before the exposure. The non-protonic org. solvent is preferably perchloroethylene, 1, 1, 1-trichloroethane, hexane, toluene or N-methylpyrrolidone. As a result, the printing plate is made surely non-tacky adhesive.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-121858

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月15日

G 03 F 7/00
B 41 N 1/12
G 03 C 5/00

3 3 1

E-6906-2H
6920-2H
7267-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 フォトポリマーフレクソグラフ印刷版の脱粘着化方法

⑯ 特 願 昭63-227636

⑰ 出 願 昭63(1988)9月13日

優先権主張 ⑱ 1987年9月14日 ⑲ 米国(US) ⑳ 096,694

㉑ 発 明 者 ジョゼフ・ホイット アメリカ合衆国サウスカロライナ州(29801) エイケン・
ン・ギブソン・ジュニア パウダーハウスロード1333
ア

㉒ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン、マーケット
ン・ド・ネモアース・ ストリート 1007
アンド・コンパニー

㉓ 代 理 人 弁理士 高木 千嘉 外2名

明 細 書

1. 発明の名称 フォトポリマーフレクソグラフ
印刷版の脱粘着化方法

2. 特許請求の範囲

少なくとも1つの末端エチレン性不飽和基をもつ、エチレン性の不飽和光重合可能なモノマーまたはオリゴマー；光重合開始剤または開始剤系；および共役ジエンモノマーの重合したもののからなる溶剤可溶性のエラストマー性バインダー；を含む感光性エラストマー組成物から作製された、画像状に露光をされ、溶剤-現像をされたフォトポリマーフレクソグラフレリーフ印刷版の粘着性を除くために、次の工程

a) 現像後に版を乾燥し、

b) 200~300nmの範囲の波長をもつ放射線に、印刷版面を露光し、そして

c) 工程b)の露光後にか、露光と同時に、お

よび/または露光前に、300nmよりも長い波長をもつ活性放射線に、印刷版面を露光する、からなる方法において、

前記工程a)の後で、かつ工程b)の前に、この印刷版の面に非プロトン性有機溶剤を付与することからなる、フレクソグラフ印刷版の脱粘着化のための改良方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、感光性のフレクソグラフエラストマレリーフ印刷版に関し、さらに詳しくは放射線に対し露光することによる、かかる印刷版の粘着性を減少させるための方法に関するものである。

従来技術

レリーフ像、特に凸版印刷に対して有用なフレクソグラフレリーフ印刷版は、1)以下の成分、

(a) 共役ジエンモノマーの重合したものからなる熱可塑性の、エラストマー性のポリマーバインダー、(b) 付加重合しうる、非ガス性の、エチレン性不飽和化合物、および(c) 活性輻射線により活性化される付加重合開始剤または開始剤系、を含む溶剤可溶性の感光性エラストマー組成物の層；2) 永久的に固着される支持体；そして通常3) 除去しうるカバーシート、からなる光重合性のエレメントから作ることができる。

かかるエレメントおよびレリーフ印刷版の作成に際してのその使用法は、従来から良く知られている、例えばブランベック氏の米国特許第2,760,863号；スズキ氏他の米国特許第3,556,791号；バルガ氏他の米国特許第3,798,035号；クルカ氏の米国特許第3,825,430号；レチア氏他の米国特許第3,951,657号などがある。このエレメントに像を作る際に用いる原板を保

シユ露光は、支持体を通して平均にかつ比較的短い露光がフォトポリマフィルムに与えられ、これにより層の底の部分でバインダーとモノマーとが架橋結合する。

ついでカバーシートがとり除かれ、そしてフォトポリマーの表面上、または好ましくフォトポリマー上に施こされた、透明な可撓性保護ポリマーフィルム上に画像を有する原板が配置される。主画像露光には、また普通360 nm付近(340~400 nm)を強く放射する光源を使用し、この露光はバインダーとモノマーとを架橋結合し、感光板表面から裏フラッシュ露光で作られた底部まで延びる、不溶性の区域を生成する。

これらの露光の後、光重合性組成物は、未露光区域の層は溶解するが、露光をされ重合した区域は溶解しないような適当な溶剤で処理されることにより、未露光区域でとり除かれる。こ

るために、カバーシートと感光性層面との間に可撓性の、透明なポリマフィルムを介在させることが好ましい。用いられる感光性層の厚みはレリーフ像に必要とされる厚みに依存している。一般に、光重合性層の厚みは約0.005インチ(0.13mm)から約0.250インチ(6.35mm)またはこれ以上で、この厚みの範囲内の層が印刷版の用途の大部分に用いられる。

一般に、フォトポリマーエレメントからフレタソグラフ印刷版を作る方法には「裏フラッシュ」、主画像露光、現像または「洗い出し」、脱粘着化、および後露光などの各工程を含んでいる。

この「裏フラッシュ」露光は透明な支持体をもつエレメントについて行われる。裏フラッシュは普通360 nm付近の主波長を放出する輻射源が使用される。この露光は感光板を増感し、レリーフ版の深さを確定させる。この裏フラッ

の工程は現像または「洗い出し」として知られている。溶剤現像は約25℃で行うこともできるが、最も良い結果は溶剤を温めたとき、例えば30~60℃に得られる。現像時間は変えることができるが、約5~25分の範囲が好ましい。現像液は浸漬、噴霧、ブラシまたはローラ付与などを含む普通の方法で適用する。ブラッシングは組成物の未重合または未架橋化部分を除去することの助けとなる。洗い出しはしばしば自動処理装置中で行われ、この装置は感光板の未露光部を除去し、露光された画像と底部とで構成されるレリーフを残すために、溶剤と機械的なブラッシング作用とを用いている。

溶剤現像につづいて、レリーフ印刷版は一般に溶剤を吸いとりまたは拭い去り、ついで空気流または赤外線オーブン中で乾燥させられる。乾燥時間と温度とは色々と変るが、60℃(140°F)

で60~120分間乾燥するのが普通である。高い温度は見当合せの問題を生ずる支持体の収縮のためすすめることができない。一晚追加的に風乾(16時間またはこれ以上)をするのが普通である。周囲条件における乾燥中も、溶剤は印刷版レリーフから蒸発し続けるであろう。

しかしながら、乾燥後でさえもフोटポリマーフレクソグラフ印刷版は、一般的に少なくともある程度の表面粘着性を、特にレリーフの「頂」の部分およびその他の非画像区域に保有している。この表面粘着性は印刷レリーフにおいて好ましくないものである。粘着性の印刷レリーフの取扱いは困難なものであるばかりか、このような版は保存のため一時的に積み重ねたとき、互に固着する傾向を有している。さらに、粘着性の版は通常の埃やちり、その上紙の上に印刷するときは紙の埃まで拾い上げてしまう。

と後露光の両方の方法が日常的に行われている。

各種の脱粘着性化方法では何等かの形の塩素または臭素を利用する。例えば米国特許第4,400,460号およびドイツ国特許第2823300号を参照。グリユツマツハ氏他の米国特許第4,400,459号では、現像をされ、乾燥された印刷版面は、(1)活性輻射線に対し後露光され、そして(2)過硫酸モノアルカリ塩と臭化物塩との溶液で処理する、のいずれかの順序で処理される、感光性エラストマーフレクソグラフ印刷版の脱粘着性化方法を説明している。

発明者シュル氏他のソ連邦特許第542167号は、現像後に印刷版は保護液体層の下で再露光され、これにより粘着性が除去されるフोटポリマー印刷版の製造法を示している。液体は重合した材料と反応せず、かつこれを損わないものが用いられ、水も含まれる。短かい波長のUV

そこで現在脱粘着性化または「仕上げ」手段として知られている、いくつかの手段のうちの1つを用いることが普通である。例えば塩素または臭素のいずれかのうすい水溶液による化学的処理、または短波長輻射線に対する露光などで、この表面粘着性を減少できることが従来よく知られている。しかしながら、これらの手段のすべては色々の限界や欠点を有している。

表面粘着性を除去するための「仕上げ」に加え、フレクソグラフ印刷版の多くは、光架橋化プロセスを完了させ、そして版が印刷および保存中に安定でいるのを確実とするために均一な後露光がされる。この「後露光」には主露光と同じ紫外線源(普通は波長300~420nm)が利用される。後露光は光重合を完結させ、そして版の硬さを最高とするために用いられるが、粘着性を取り除きはしない。従つて、脱粘着性化

-光(250nmより短い)を作る輻射線源を用いるとき、輻射線のその他の領域から活性な領域を分離するために、鉍酸塩(KNO_3 、 CuSO_4 等)溶液と同じく色素も用いることができる。

タカハシ氏他の米国特許第4,202,696号は、水素原子を抽出することのできる有機カルボニル化合物を表面層にしみ込ませ、ついでこの有機カルボニル化合物を励起させるため、200~300nmの波長をもつ活性輻射線でこの版を照射することにより、フोटポリマー印刷版から表面の粘着性をとり除く方法を説明している。相当量のこの波長の輻射線は殺菌灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、および重水素ランプなどから得ることができる。

スギモト氏の米国特許第3,506,440号は、主としてポリケイ皮酸ビニルを含む感光性塗膜の露光をされかつ現像されたものを、2200~3400

オングストローム(220~340nm)の波長範囲をもつ、紫外輻射線に対し後露光することにより強化する方法を説明している。波長2537Åの強いスペクトルを発生する、殺菌消毒用ランプが特によいといわれている。

ナカムラ氏他の欧州特許公報第0017927号は、300nmより長くない波長をもつ光、例えば殺菌灯で露光することにより、感光性エラストマー印刷版の脱粘着性化の方法を説明している。この方法は有機溶剤または溶剤の混合物、例えばパークロロエチレン/α-ブタノールまたはトリクロロエチレン、で現像されまたは洗い出しされた、フォトポリマ印刷版の脱粘着性化の効果的かつ便利な手段を与えるが、水性または半水性溶液中で現像をされたフォトポリマー版の脱粘着性化には、この方法は満足すべき結果を与えないことが認められた。さらに、

本発明は、少なくとも1つの末端エチレン性不飽和基をもつ、エチレン性の不飽和光重合可能なモノマーまたはオリゴマー；光重合開始剤または開始剤系；および共役ジェンモノマーの重合したものからなる溶剤可溶性のエラストマー性バインダー；を含む感光性のエラストマー組成物から作成された、画像状に露光をされ、溶剤-現像をされたフォトポリマーフレクソグラフィ印刷版の粘着性を除くために、次の工程

- a) 現像後に版を乾燥し、
- b) 200~300nmの範囲の波長をもつ輻射線に、印刷版面を露光し、そして
- c) 工程b)の露光後にか、露光と同時に、および/または露光前に、300nmよりも長い波長をもつ活性輻射線に対し、印刷版面を露光する、

満足すべき脱粘着性化を起させるために、若干の残留無プロトン性有機溶剤が存在しなければならないことが認められた。即ちパークロロエチレン/α-ブタノールのような液中で現像されたフォトポリマレリーフ版の乾燥しすぎは、「殺菌灯」で放射されるような短波長輻射線によつて、予期し得ないようなそして不満足な脱粘着性化を招来する。

そこで、本発明は水性または半水性現像液中で処理された、フォトポリマー印刷レリーフの脱粘着性化の改良法に関するものである。これはまた有機溶剤処理したフォトポリマー印刷レリーフを、殺菌灯を用いて均一にかつ大きな予想性により脱粘着性とすることができ、また有機溶剤処理した印刷レリーフの乾燥しすぎたものにも使用できる方法を提供するものである。発明の要点

からなる方法において、前記工程a)の後で、かつ工程b)の前に、この印刷版の面に、非プロトン性有機溶剤を付与することからなる、フレクソグラフィ印刷版の脱粘着化のための改良方法に関するものである。発明の具体的説明

フレクソグラフィ印刷版に用いるのに適した光重合性組成物には多くの種類がある。これら組成物は一般に有機溶剤可溶性または水可溶性のいずれかに類別される。この有機溶剤可溶性の組成物は有機溶剤または溶剤系中のみ可溶性であるが、これに反して水性または半水性で処理しうる組成物は水性、半水性または有機溶剤中で現像することができる。

ブランベック氏の米国特許第2,760,863号；チエン氏とブレナン氏の米国特許第4,323,636号；トダ氏他の米国特許第4,045,231号；ハイ

ンツ氏他の米国特許第 4,320,188 号などの中で示された形式の光重合性層は、有機溶剤中でのみ可溶なポリマ成分から作られている。例えば、チエン氏とブレナン氏の米国特許第 4,323,636 号では、25℃以上のガラス転位点をもつ少なくとも 2 個の熱可塑性、非エラストマー性ポリマーブロックと、この熱可塑性、非エラストマー性ブロックの間に、10℃以下のガラス転位点をもつエラストマー性ポリマーブロックを有する、溶剤-可溶性の熱可塑性エラストマーブロックコポリマーを含んだ感光性組成物を示している。フレクソグラフィリーフ印刷版を作るために有用な、エラストマー性ブロックコポリマーを含んだその他の光重合性組成物は米国特許第 4,430,417 号と同第 4,045,231 号中에서도示されている。これら組成物のために適した現像用の溶剤には、芳香族の炭化水素および脂肪族

殺菌灯の光に露光することにより、効率的にそして都合よく脱粘着化することができる。しかしながら、これらの版を長時間乾燥させたり、または殺菌灯露光の前に放置しておいたとき、これらはうまくいった際は予期し得ない脱粘着化をし、また最悪の際は十分な脱粘着作用を現わさない。

有機溶剤に伴う原価高、引火性、および環境汚染などをさけるための努力は、水または水性アルカリ溶液、または実質的に水性である、水と有機溶剤との混合物中に可溶性である、多数の光重合性組成物の開発を導いた。水溶解性または半水溶解性は、感光性組成物のポリマー性バインダー成分中に、カルボキシル基を導入することにより与えられる。例えばアクリルまたはメタアクリル酸のようなカルボキシルを含んだモノマー、あるいは無水マレイン酸またはメ

のヘロゲン炭化水素溶剤が含まれ、例えばパーククロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、メチルイソブチルケトン、または低級アルコールとかかる溶剤の混合物等である。パーククロエチレンとn-ブタノールとの75/25(v/v)混合物は、この形式の光重合性組成物用に商業的に良く用いられている。この混合物のn-ブタノール成分は光重合性組成物を洗い出しはしないが、このものが画像露光中に基板を保護するに役立つ可視性のポリマ層を溶解するために含有されている。

これらの有機溶剤中で処理されたフォトポリマー印刷版は、その後で普通の乾燥工程、例えば60℃のオープン中で60分間が続けられる限り、200~300 nmの範囲の輻射線を放出する

メタアクリル酸メチルのように、カルボキシルを含むグループに変換し得るモノマーなどを重合工程で付加することによつて、高分子量ポリマー中にカルボキシル基を導入することができる。

アレス氏の米国特許第 3,458,311 号は水性または半水性の媒体、即ち水が現像液の主成分であるものの中で現像することのできる、多くのフォトポリマー組成物を示している。水中もしくは水性または半水性アルカリ中で現像することのできるフォトポリマー組成物を示しているその他の例はポール氏の米国特許第 4,442,302 号；バイン氏の米国特許第 4,361,640 号；カイ氏他の米国特許第 3,794,494 号；プロスコウ氏の米国特許第 4,177,074 号と同第 4,431,723 号；そしてモルン氏の米国特許第 4,517,279 号などがある。

好ましい水性現像液は、通常水混和性の有機

溶剤とアルカリ性材料とを含んでいる。適当な水混和性有機溶剤にはイソプロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、1-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、および2-n-ブトキシエタノールなどが含まれる。適当なアルカリ性材料にはアルカリ金属の水酸化物が含まれる。好ましい現像液は、0.1~0.3重量%の水酸化ナトリウムを含む水/イソプロパノール(90/10 v/v)溶液である。本出願の実施例中で用いた半水性現像液は、0.44%の水酸化ナトリウムを含む水/ブチルカルビトール(butyl carbitol)(83/17 v/v)液である。用いることのできるこの他の水性現像液は、米国特許第3,796,602号中で説明されている。かかる水性または半水性溶剤中で処理されたフォトリソマリーフは、非プロトン性有機溶剤を版に対し最初に付与しない限り、200~300

nm範囲の波長の光を放出する輻射線源に露光することによつて、適切に脱粘着化されることはない。

収特性と波長とが一致させられる。標準的な輻射線源はシルバニア社の350ブラックライトケイ光灯(FR48T12/350 VL/VHO/180,115w)で、354nm付近の中心波長をもつ活性輻射線を放出する。露光時間はランプの出力、ランプからの距離、必要とするレリーフの深さ、および感光板の厚みなどにより数秒から数分の間で変化する。

前に説明したように、フォトリソマリーフ印刷版の作成には、普通「裏フラッシュ」、主画像露光、および全体的の「後露光」のような各種の露光が含まれている。これら露光の各々の主目的は重合をさせることであり、市販の紫外線ケイ光灯、中、高および低圧水銀蒸気灯、アルゴングロー灯、電子セン光装置、写真用光源灯、クセノンパルス灯、カーボンアーク灯、等を含む各種光源からの活性輻射線を用いることができる。輻射線源は230~450nm、好ましく300~420nm、そしてさらに好ましく340~400nmの範囲の波長をもつ輻射線を効果的な量放出しなければならない。効果的な光重合のために、光重合性層中に存在する光開始剤の吸

の中心波長をもつ活性輻射線を放出するシルバニア350ブラックライト灯のような、通常の重合用輻射線源による「後露光」は粘着性を除去しない。実際、欧州特許出願公報第0017927号では、このような波長による後露光は粘着性の分解生成物の発生により、粘着性の増加が時には生ずることが報じられている。

本発明は少なくとも1つの末端エチレン性不飽和基をもつ、エチレン性の不飽和光重合可能なモノマーまたはオリゴマー；光重合開始剤または開始剤系；および共役ジエンモノマーの重合したものからなる溶剤可溶性のエラストマー性バインダ；を含む感光性エラストマー組成物から作成された、画像状に露光をされ、溶剤-現像されたフォトリソマリーフレクソグラフィレリーフ印刷版の粘着性を除くために、次の工程

a) 現像後に版を乾燥し、

b) 200~300 nm の範囲の波長をもつ輻射線に、印刷版面を露光し、そして

c) 工程 b) の露光後に、露光と同時に、および／または露光前に、300 nm よりも長い波長をもつ活性輻射線源に、印刷版面を露光する、

からなる方法において、

前記工程 a) の後で、かつ工程 b) の前に、この印刷版の面に非プロトン性有機溶剤を付与することからなる、フレクソグラフ印刷版の脱粘着化のための改良方法に関するものである。

本発明は前記印刷版にパークロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、ヘキサン、トルエン、N-メチルピロリドン、またはその他の非プロトン性有機溶剤、またはこれらの混合物である有機溶剤を付与し、そして200~300 nm の範囲の波長をもつ輻射線に露光することからなる、現像されそして乾燥されたフォトリマ

ン性有機溶剤の作用を妨害しない。従つて、実質的な分量の非プロトン性有機溶剤を混合物に含む限り、各種の有機溶剤の混合物が本発明において用いられることが期待される。

実施例

以下の各実施例は本発明の実際を示すためのもので、実施例1は最良のモードを示している。

実施例 1

アクリロニトリル／ブタジエン／アクリル酸コポリマーバインダーを含む、半水性現像可能な感光性エラストマー組成物のシート；ポリエチレンテレフタレート支持体；およびポリアミドを塗布したポリエチレンテレフタレートカバーシートからなる光重合性エレメントが、実質的に米国特許第4,415,649号の実施例8中で述べられたようにして作られた。このエレメントは均一に重合した底部を作るために、約368 nm

ーフレクソグラフレリーフ印刷版の脱粘着化のための改良法を提供するものである。エタノール、プロパノール、ブタノール、ブチルカルビトールなどのようなプロトン性溶剤は、同じ方式で作用がない。確かにはわからないが、この有機溶剤の作用は光仕上げを容易にするため、版の光重合した構造を溶媒和することだろうと信ぜられる。

パークロロエチレンと1,1,1-トリクロロエタンとが、本発明における好ましい有機溶剤である。また好ましく都合なのは、有機溶剤現像性のフォトリマフレクソグラフ印刷版の洗い出しに普通に用いられている、3:1パークロロエチレン:n-ブタノール現像液である。この液のn-ブタノール成分はプロトン性有機溶剤であり、そして光仕上げを促進しはしないけれど、このプロトン性溶剤の存在は非プロト

の中間波長をもつUVケイ光灯(デュボンフォトリマックス露光ランプ、部品No.276208-001)を用い、7 mW/cm² の強度で5分間支持体を通じて活性輻射線に露光した。ついでポリエステルのカバーシートをとり除き、未露光の上面層は硬化し重合された画像を作るため、同じUVケイ光灯を用いて11分間ネガ画像をもつフィルムを通じて露光をした。未硬化の区域は加温(60℃)した半水性溶剤(ブチルカルビトール17%、水酸化ナトリウム0.44%)で、表面をブラッシングすることにより洗い去つた。版はついで60℃で60分間乾燥させた。この画像および非画像面は粘着性であつた。この版面はついで3:1のパークロロエチレン:n-ブタノール液ですすぎ、そしてノンウオーブンスパンレース(non-woven spun-laced)のタオルで液は吸いとられた。この版はついで40 W の殺菌灯(中心

波長254nm)9本からなる輻射線源に対し、30インチ(7.6cm)の距離で4mW/cm²の照度で8分間露光をされた。この処理後、半水性現像をされたこの版は表面の粘着性を有していなかった。この版は画像と版の底部とを作るために用いたのと同じUVケイ光灯を用いてさらに10分間の後露光をされた。この版は非粘着性のまゝ保存できた。

比較例 A

実施例1で述べた光重合性エレメントが、非プロトン性有機溶剤を乾燥後で殺菌灯に対する露光前に付与しないこと以外は、実施例1の工程に従って露光され、半水性溶剤中で現像され、そして60℃で60分間乾燥された。この版は粘着性のまゝであり印刷に利用し得なかった。殺菌灯による露光を35分間に増加しても、版は粘着性のまゝであつた。

ソチレフタレート支持体；およびポリアミド塗布ポリエステルカバーシートからなる光重合性エレメントが、実質的に米国特許第4,323,637号の実施例36中で述べられたようにして作られた。このエレメントは実施例1のようにして、UV光に対して裏面露光と画像露光とが行われた。未硬化区域は、3:1パークロロエチレン:n-ブタノール混合物で、表面をブラッシングすることにより洗いさられた。得られた印刷版は60℃で60分間乾燥され、ついで冷却されそして1晩(16時間)放置され、印刷版から有機溶剤の付加的な減少を起させる。この画像と非画像面は粘着性のまゝであつた。印刷版の面はついで洗い出し溶剤(3:1パークロロエチレン:n-ブタノール)ですすがれ、ノンウオーブンスパンレースタオルで液は吸いとられた。この版はついで実施例1と同じ殺菌灯に7分間

比較例 B

実施例1で述べた光重合性エレメントが、n-プロパノールを乾燥後で殺菌灯に対する露光前に付与した以外、実施例1の工程に従って露光され、半水性溶剤中で現像され、そして60℃で60分間乾燥された。この版は粘着性のままであり印刷に利用し得なかった。殺菌灯による露光を35分間に増加しても、版は粘着性のまゝであつた。

殺菌灯照射の前にn-ブタノールを付与したことを除いて、前記工程を同じ組成の別の光重合性エレメントについてくり返した。再度、脱粘着化は認められなかった。

実施例 2

スチレン-イソプレン-スチレンのブロックコポリマーバインダーを含む、有機溶剤-現像性の光重合性エラストマー組成物；ポリエチレ

ン露光した。この処理の後で版の表面は粘着性をもたなかった。この版は実施例1のUV光に対しさらに10分間後露光をした。版は非粘着性のまゝであつた。

フレクソグラフ印刷に用いたとき、このようにして作られた版はすぐれた、一貫した印刷性を与え、表面の粘着性に伴う問題を生ずることはなかった。

実質的に米国特許第4,323,637号の実施例1中に述べられたような、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマーバインダーを含む、感光性エラストマー組成物の層からなる、フレクソグラフレリーフ印刷版が同じように作られ、非プロトン性有機溶剤で処理され、そして殺菌灯輻射線に露光することにより「仕上げ」することができた。

比較例 C

実施例2中で述べたフォトポリマーエレメントが露光され、3:1パークロロエチレン:n-ブタノール中で現像され、そして実施例2のように乾燥されたが、殺菌灯波長の輻射線(254nm)に7分間版を露光する以前に、非プロトン性有機溶剤は付与されなかつた。印刷版は殺菌灯露光の後でも粘着性のままであり、印刷に用いることができなかつた。

比較例 D

実施例2で述べたフォトポリマーエレメントが裏面露光と画像露光とをされ、そして実施例2のようにして3:1パークロロエチレン:n-ブタノール中で現像された。しかしこの版は、版から事実上すべての溶剤を除去するため60℃で長期間(16時間)乾燥され、ついで実施例1の殺菌灯と同じものに60分間露光した。この版は版面から粘着性が除かれておらず、ま

実施例 3

実施例2のように、スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマーバインダを含む、有機溶剤-現像性の光重合性エラストマ組成物のシート; ポリエチレンテレフタレート支持体; そしてポリアミド塗布ポリエステルカーバシートからなる光重合性エレメントが、実質的に米国特許第4,323,637号の実施例36中に述べられているようにして作られた。このエレメントは実施例1のようなUV光に対し裏面露光と画像露光とをされた。未硬化の区域は3:1パークロロエチレン:n-ブタノールの混合物で5分間、表面をブラッシングすることにより洗去された。得られた印刷版は60℃で60分間乾燥させられた。室温まで冷却した際に、画像と非画像面とは粘着性のままであつた。この版はついで40Wの殺菌灯(中心波長254nm)9

た版面上に割れ目が生じたので印刷に不向きのものであつた。

比較例 E

実施例2中で述べた光重合性エレメントが、実施例2のように露光されそして現像され、ついで事実上すべての現像液を除去するため60℃で少なくとも6時間乾燥された。この乾燥した版をn-プロパノールですすぎ、液を吸いとりて乾かし、そして実施例2のように7分間殺菌灯輻射線に対し露光した。この版は粘着性のままであり印刷に不向きであつた。殺菌灯露光を30分に増加してさえ版は粘着性のままであつた。

殺菌灯照射に先立つてn-ブタノールを付与したことの他は、同じ組成の別の光重合性エレメントについて前記の工程がくり返された。再度、脱粘着化は認められなかつた。

本で構成された、輻射線源から30インチ(7.6cm)の距離で4mW/cm²の照度において、20分間殺菌灯輻射線に露光された。この処理の後で版の表面は粘着性を有しなかつた。版は裏面露光と画像露光に用いたと同じランプを使用して、さらに10分間の後露光をされた。版は非粘着性のままであつた。乾燥時間と脱粘着化のための時間とを、以下のように変えたほかは同じ方法で別の版が作成された:

| 乾燥時間(60℃) 分 | 脱粘着化時間 分 |
|----------------|-------------|
| 10 | 6 |
| 60 | 20 |
| 120 | 30 |

乾燥時間が長くなると、版の中に残留している非プロトン性有機溶剤(例えばパークロロエチレン)の濃度が減少する。これは版の粘着性を除くための殺菌灯波長の露出時間をより長く

することを必要にする。

実施例 4

実施例 1 で述べた水 - 現像性の感光性エレメントに、UV - 光による裏面および画像露光が与えられ、半水性溶液（ブチルカルビトール 17%、水酸化ナトリウム 0.44%）で現像され、そして実施例 1 のように 60℃ で 60 分間乾燥された。画像および非画像面のいずれも粘着性であった。この粘着性の版面に、ジクロロジフルオロメタン噴射剤（アンダーソンアンドブリーランド社製、デタック[®]）（30%）と、1,1,1 - トリクロロエタン（63%）、イソプロピルアルコール（1%）、1,1,2 - トリクロロ - 1,2,2 - トリフルオロエタン（5%）中の、フルオロカーボンポリマおよび有機バインダーのエアロゾル分散物が吹き付けられた。この版面は粘着性でなくなった。版はつぎに実施例 1 と同じ殺菌灯に

実施例 6

スチレン - ブタジエン - スチレンブロックポリマーバインダ、エチレン性不飽和モノマ、および光開始剤系を含む、有機溶剤 - 現像性の感光性エラストマ組成物の層；ポリエチレンテフタレート支持体；およびポリアミド塗布ポリエステルカバーシートからなる光重合性エレメントが、実質的に米国特許第 4,323,637 号で教示されたようにして作られた。露光および実施例 2 で説明したように 3 : 1 パークロロエチレン : n - ブタノールで現像した後、版は 60℃ で 30 分間乾燥された。版の表面は粘着性であった。この版の表面に、ジクロロジフルオロメタン噴射剤（アンダーソンアンドブリーランド社製、デタック[®]）（30%）と、1,1,1 - トリクロロエタン（63%）、イソプロピルアルコール（1%）、1,1,2 - トリクロロ - 1,2,2 - トリフ

4 分間露光された。版は n - プロピルアルコールで拭われ、非粘着性のまゝであつた。版はさらに実施例 1 のように UV - 光に 10 分間後露光され、非粘着性のまゝであつた。

実施例 5

実施例 2 中で述べたフォトポリマーエレメントが裏面および画像露光され、実施例 2 のように 3 : 1 パークロロエチレン : n - ブタノール中で現像された。版はついで 60℃ で 60 分間乾燥された。版の画像および非画像面は粘着性であった。この版面はつぎにハロゲン化非プロトン性有機溶剤（1,1,1 - トリクロロエタン）が吹き付けられ、実施例 1 と同じ殺菌灯に 12 分間露光された。この処理の後、版の表面は粘着性を有しなかつた。この版はさらに実施例 1 のように UV - 光に 10 分間後 - 露光された。版は非粘着性のまゝであつた。

ルオロエタン（5%）中の、フルオロカーボンポリマと有機バインダーのエアロゾル分散物が吹き付けられ、空气中で乾燥された。この版の表面は粘着性を有しなかつた。この版は実施例 1 と同じ殺菌灯に 2 分間露光された。版はイソプロピルアルコールで拭われ、非粘着性のまゝであつた。

比較例 7

実施例 6 の光重合性エレメントが光照射され、3 : 1 パークロロエチレン : n - ブタノールで未硬化区域が洗いさられ、60℃ で 30 分間乾燥され、そして実施例 6 と同じようなフルオロカーボンポリマーと有機バインダーのエアロゾル組成物が吹き付けられた。しかしながら、殺菌灯による露光は省略された。エアロゾル組成物の付与後版は非粘着性となつた。しかしイソプロピルアルコールで拭われた後版の表面は再

び粘着性となつた。

比較例 6

実施例 6 の光重合性エレメントが光照射され、3 : 1 パークロロエチレン : n - ブタノールで未露光区域が洗い去られ、そして実施例 6 のように 60℃ で 30 分間乾燥された。この粘着性の版は実施例 6 のように殺菌灯に 2 分間露光したが、非プロトン性有機溶剤を含むエアロゾル組成物が吹き付けられた版と異り、粘着性は除去されなかつた。

実施例 7

スチレン - イソプレン - スチレンブロックポリマーバインダを含む有機溶剤 - 現像性の光重合性エラストマー組成物のシート ; ポリエチレンテフタレート支持体 ; およびポリアミド塗布ポリエステルカバーシートからなる光重合性エレメントが、実質的に米国特許第 4,323,637

まれる。

実施例 8

市場で入手しうる感光性エラストマー組成物のシートが、実施例 1 と 2 のように裏面と画像との露光、および未硬化区域の洗い去りの各工程により処理された。処理後、この各シートは 60℃ で 60 分間乾燥され、市販の光仕上げ装置 (レボ電子社製、35×47 型、254 nm 殺菌灯、タイプ GL40 W) 中で指示されている時間光仕上げをされた。第 1 表には本発明が水性現像または溶剤現像のいずれの市販感光板に対しても応用しうることを示す比較結果が含まれている。表中の分で表示した時間は脱粘着化のために用いた殺菌灯露光時間または露光した最高時間、即ち、水で現像されたデュボンサイレル® 107 LP 板で、パークロロエチレン / n - ブタノールですすぎ洗いされなかつたものは、60 分間殺

号の実施例 36 中に述べられているようにして作られた。このエレメントは実施例 1 の方法に従つて、UV - 光に対し 2 分間の裏面露光および 15 分の画像露光がなされた。ついで未硬化の区域は 100% ヘキサンで 8 分間、表面をブラッシングすることにより洗いさられた。この版はつぎに実施例 1 中で説明したと同じ殺菌灯波長の放射線に 8 分間露光した。この処理の後で版の表面は粘着性を有しなかつた。版は 365 nm の中心波長をもつ UV ケイ光灯に対してさらに露光された。版は非粘着性のまゝであつた。

この実施例は、ハロゲンを含まない非プロトン性有機溶剤が、殺菌灯波長の放射線での脱粘着化を容易にするため使用できることを示している。本発明において用いることのできる、ハロゲンを含まないその他の非プロトン性溶剤にはトルエンと N - メチル - 2 - ピロリドンが含まれる。

菌灯露光をされた後でも粘着性のまゝであつた。

第 1 表

| フレクソグラフ感光板 | 光仕上げ時間 (分) | |
|----------------------------|------------------------|---------------|
| | 60℃, 1時間乾燥 すすぎ*と吸とり | 60℃, 1時間乾燥 |
| デュボンサイレル® 107 HL | 7 | 20 |
| デュボンサイレル® 107 HOB | 4.5 | 7 |
| デュボンサイレル® 107 LP (溶剤現像) | 8 | 34 |
| デュボンサイレル® 107 LP (水性現像) | 8 | > 60 なお粘着性 |
| アサヒ 100 AFP | 4 | 10 |
| BASF 67 FA | 6 | 35 |
| ユニローヤルフレクスライト 112 KOR | 4 | 12 |

* すすぎ : 75/25 パークロロエチレン / n - ブタノールで行なわれそしてノンクオーブンスパンレースタオルで液は吸とられた。

以上、本発明を詳細に説明したが、本発明はさらに次の実施態様によつてこれを要約して示すことができる。

- 1) 少なくとも1つの末端エチレン性不飽和基をもつ、エチレン性の不飽和光重合可能なモノマーまたはオリゴマー；光重合開始剤または開始剤系；および共役ジエンモノマーの重合したものからなる溶剤可溶性のエラストマー性バインダー；を含む感光性のエラストマー組成物から作製された、画像状に露光をされ、溶剤-現像をされたフォトリソグラフィ用フレキシブル印刷版の粘着性を除くために、次の工程
- a) 現像後に版を乾燥し、
- b) 200~300nmの範囲の波長をもつ放射線に、印刷版面を露光し、そして
- c) 工程b)の露光後にか、露光と同時に、および/または露光前に、300nmよりも長い波長

エタンである、前項2記載の方法。

- 6) フレキシブル印刷版が、水性または半水性現像液で現像されたものである、前項5記載の方法。

- 7) 1,1,1-トリクロロエタンは印刷版面上に吹き付けられるものである、前項5記載の方法。

- 8) 非プロトン性有機溶剤がパークロロエチレンである、前項2記載の方法。

- 9) 印刷版は非プロトン性有機溶剤の付与後に、溶剤はぬぐいとられるものである、前項1記載の方法。

- 10) 印刷版は非プロトン性有機溶剤の付与後に、溶剤はぬぐいとられるものである、前項2記載の方法。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・ド・ネモアース・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 高木千嘉

外2名

をもつ活性放射線に、印刷版面を露光する、からなる方法において、

前記工程a)の後で、かつ工程b)の前に、この印刷版の面に非プロトン性有機溶剤を付与することからなる、フレキシブル印刷版の脱粘着化のための改良方法。

- 2) 非プロトン性有機溶剤が、パークロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、ヘキサン、トルエン、またはN-メチルピロリドンである、前項1記載の方法。

- 3) フレキシブル印刷版が、水性または半水性現像液で現像されたものである、前項1記載の方法。

- 4) フレキシブル印刷版が、水性または半水性現像液で現像されたものである、前項2記載の方法。

- 5) 非プロトン性有機溶剤が1,1,1-トリクロロ

手続補正書

昭和63年11月 2日

特許庁長官 吉田文毅殿

1.事件の表示

昭和63年特許願第227636号

2.発明の名称

フォトリソグラフィ用印刷版の脱粘着化方法

3.補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン、マーケットストリート1007

名称 イー・アイ・デュポン・ド・ネモアース・アンド・カンパニー

4.代理人

住所 東京都千代田区麹町3丁目2番地(相互第一ビル)
電話 (261)2022

氏名 (9173) 高木千嘉 (外2名)

5.補正命令の日付 (自発)

6.補正の対象

明細書の特許請求の範囲および
詳細な説明の欄



7.補正の内容

- 1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。
- 2) 第13頁下から第5行、第23頁第2行および第43頁下から第3行の「そして」を「そして必要に応じて」と各々補正します。

以 上

2.特許請求の範囲

少なくとも1つの末端エチレン性不飽和基をもつ、エチレン性の不飽和光重合可能なモノマーまたはオリゴマー；光重合開始剤または開始剤系；および共役ジエンモノマーの重合したものからなる溶剤可溶性のエラストマー性バインダー；を含む感光性のエラストマー組成物から作製された、画像状に露光をされ、溶剤－現像をされたフोटポリマーフレクソグラフィーフ印刷版の粘着性を除くために、次の工程

- a) 現像後に版を乾燥し、
- b) 200～300nmの範囲の波長をもつ輻射線に、印刷版面を露光し、そして必要に応じて
- c) 工程b)の露光後にか、露光と同時にか、および／または露光前に、300nmよりも長い波長をもつ活性輻射線に、印刷版面を露光する、

からなる方法において、

前記工程a)の後で、かつ工程b)の前に、この印刷版の面に非プロトン性有機溶剤を付与することからなる、フレクソグラフィ印刷版の脱粘着化のための改良方法。